

(51) Int.Cl.⁷
 C 08 F 230/08
 A 61 F 2/16
 C 08 F 226/02
 G 02 C 7/02

識別記号

F I
 C 08 F 230/08
 A 61 F 2/16
 C 08 F 226/02
 G 02 C 7/02

テ-マコト^{*}(参考)
 4 C 0 9 7
 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平11-222466

(22)出願日 平成11年8月5日(1999.8.5)

(71)出願人 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
 (72)発明者 中村 正孝
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72)発明者 下山 直樹
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72)発明者 横田 満
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマーおよびそれを用いた眼用レンズ

(57)【要約】

【課題】 本発明は、高酸素透過性、高含水率かつ低弾性率を有し、しかも物性のロット変動の小さいポリマーおよびそれを用いた眼用レンズを提供することを目的とする。

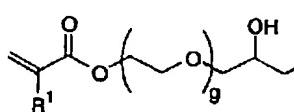
【解決手段】下記の(ア)および(イ)を必須の構成成分として含み、かつシロキサンマクロモノマーを構成成分として実質的に含まないことを特徴とするポリマー。

(ア)ケイ素基含有モノマーであって分子量が1000未満のもの。

(イ)N-ビニルカルボン酸アミド。

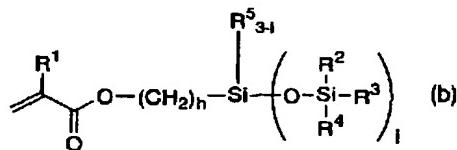
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の(ア)および(イ)を必須の構成成分として含み、かつシロキサンマクロモノマーを構成成分として実質的に含まないことを特徴とするポリマー。
(ア)ケイ素基含有モノマーであって分子量が1000未満のもの。



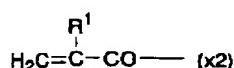
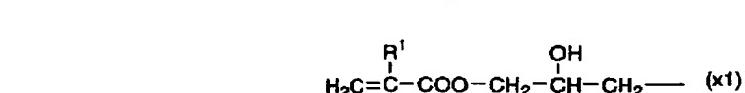
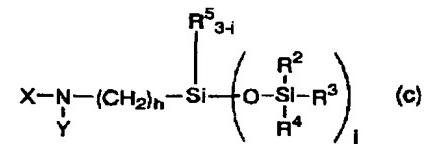
[式(a)中、R¹はHまたはメチル基を表す。R²～R⁵はそれぞれ独立にH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表す。gは0～3の整数を表す。iは0～3の整数を表す。]

【化1】



[式(b)中、R¹はHまたはメチル基を表す。R²～R⁵はそれぞれ独立にH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表す。hは1～10の整数を表す。iは0～3の整数を表す。]

【化2】



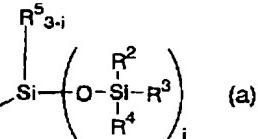
[式(x1)～(x6)中、R¹はHまたはメチル基を表す。]

【請求項5】構成成分(ア)が、一般式(a)および(b)で表される群から選ばれた少なくとも1種のモノ

(イ)N-ビニルカルボン酸アミド。

【請求項2】構成成分(ア)が、下記一般式(a)～(c)で表される群から選ばれた少なくとも1種のモノマーであって分子量が1000未満のものであることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【化1】



[式(c)中、R²～R⁵はそれぞれ独立にH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表す。Xは重合可能な炭素炭素不飽和結合を有する基を表す。Yは水素原子、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。hは1～10の整数を表す。iは0～3の整数を表す。]

【請求項3】構成成分(ア)が、一般式(c)で表される少なくとも1種のモノマーであって分子量が1000未満のものであることを特徴とする請求項2に記載のポリマー。

【請求項4】一般式(c)中のXが、下記(x1)～(x6)から選ばれることを特徴とする請求項3に記載のポリマー。

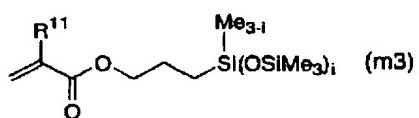
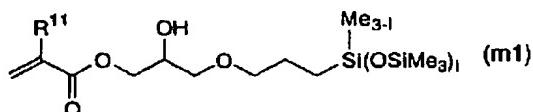
【化4】

マーであって分子量が1000未満のものであることを特徴とする請求項2に記載のポリマー。

【請求項6】構成成分(ア)が、下記一般式(m1)および(m3)で表される群から選ばれた少なくとも1種

のモノマーであることを特徴とする請求項2に記載のポリマー。

【化5】



[式(m1)および(m3)中、R¹¹はHまたはメチル基を表す。iは0～3の整数を表す。]

【請求項7】構成成分(ア)を50重量%以上含有し、構成成分(イ)を5重量%以上含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリマー。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載のポリマーを用いてなる眼用レンズ。

【請求項9】請求項1～7のいずれかに記載のポリマーを用いてなるコンタクトレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリマーに関するものである。該ポリマーはコンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などの眼用レンズとして好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】眼用レンズ、特にソフトコンタクトレンズは高酸素透過性を有するとともに高含水率かつ低弾性率であることが求められる。

【0003】高酸素透過性を付与するためには、用いられるポリマーはその構成成分にケイ素基含有モノマーを有することが好ましい。ケイ素基はポリマーの酸素透過性を向上させる作用を有するものである。しかしながらケイ素基は疎水性が強く、ケイ素基含有モノマーを使用する場合は親水性モノマーとの共重合無くしては含水率が低すぎて眼用レンズとして使用しにくいものである。ところが、N,N-ジメチルアクリルアミドや2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどの眼用レンズ用として一般的な親水性モノマーをケイ素基含有モノマーと共に重合した場合には、十分に弾性率が低くならないために好ましくない。また、例えば特表平8-507798号公報や特許第257842号公報にはシロキサンマクロモノマーとN-ビニルカルボン酸アミドを共重合させることが提案されている。しかしシロキサンマクロモノマーは分子量、分子量分布、重合性基含有率などを正確にコントロールして製造することは難しく、製造ロットによる品質のバラつきが大きくなるという欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる課題

を解決し、高酸素透過性、高含水率かつ低弾性率を有し、しかも物性のロット変動の小さいポリマーおよびそれを用いた眼用レンズを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の眼用レンズ用モノマーは、下記の構成を有する。

「(1) 下記の(ア)および(イ)を必須の構成成分として含み、かつシロキサンマクロモノマーを構成成分として実質的に含まないことを特徴とするポリマー。

(ア) ケイ素基含有モノマーであって分子量が1000未満のもの。

(イ) N-ビニルカルボン酸アミド。

(2) 上記(1)に記載のポリマーを用いてなる眼用レンズ。」

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0007】上記のとおり、本発明のポリマーは、下記の(ア)および(イ)を必須の構成成分として含み、かつシロキサンマクロモノマーを構成成分として実質的に含まないことを特徴とする。

(ア) ケイ素基含有モノマーであって分子量が1000未満のもの。

(イ) N-ビニルカルボン酸アミド。

【0008】(ア) ケイ素基含有モノマーであって分子量が1000未満のものについて以下に説明を加える。

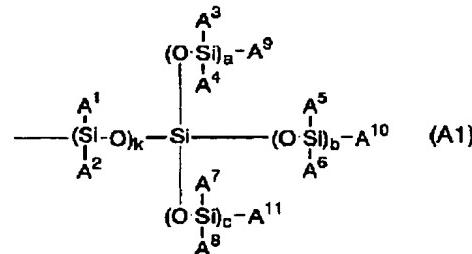
【0009】(ア) のケイ素基含有モノマーは、重合可能な炭素炭素不飽和結合およびケイ素基を有し、分子量が1000未満のものであればよい。

【0010】分子量が1000を超えると、製造、精製が難しくなり、製造ロットによる品質のバラつきが大きくなる傾向があるため好ましくない。

【0011】ケイ素基としては、下記式(A1)で示される置換基が好適である。

【0012】

【化6】



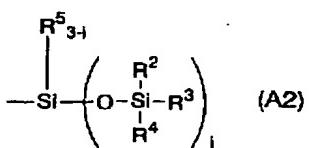
【0013】[式(A1)中、A¹～A¹¹はそれぞれが互いに独立にH、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基を表す。]

【0014】kは0～10の整数を表し、a、b、cはそれぞれが互いに独立に0～10の整数を表す。】

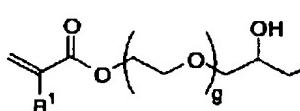
ケイ素基としてさらに好ましいのは、下記式(A2)で示される置換基である。

【0015】

【化7】



【0016】[式(A2)中、R²～R⁵はそれぞれ独立にH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表す。]



【0020】[式(a)中、R¹はHまたはメチル基を表す。]

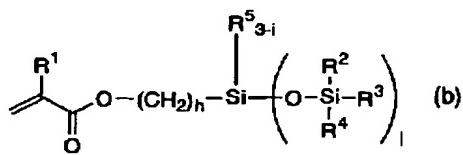
【0021】R²～R⁵はそれぞれ独立にH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表す。

【0022】gは0～3の整数を表す。

【0023】iは0～3の整数を表す。]

【0024】

【化9】



【0025】[式(b)中、R¹はHまたはメチル基を表す。]

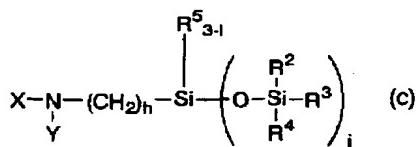
【0026】R²～R⁵はそれぞれ独立にH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表す。

【0027】hは1～10の整数を表す。

【0028】iは0～3の整数を表す。]

【0029】

【化10】

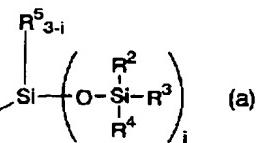


【0017】iは0～3の整数を表す。]これらのケイ素基の中で、工業的に比較的安価に入手できることから特に好適なものは、トリス(トリメチルシリル)シリル基、ビス(トリメチルシリル)メチルシリル基、トリメチルシリルジメチルシリル基、トリメチルシリル基などである。

【0018】(ア)ケイ素基含有モノマーであって分子量が1000未満のものとして好適なものの構造を例示すると、下記式(a)～(c)である。

【0019】

【化8】



【0030】[式(c)中、R²～R⁵はそれぞれ独立にH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表す。]

【0031】Xは重合可能な炭素炭素不飽和結合を有する基を表す。

【0032】Yは水素原子、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。

【0033】hは1～10の整数を表す。

【0034】iは0～3の整数を表す。]以下、式(a)～(c)における各置換基について説明する。

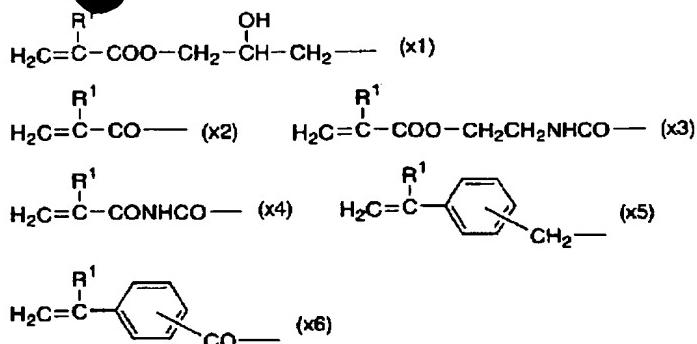
【0035】R¹はHまたはメチル基を表す。

【0036】R²～R⁵はそれぞれ独立にH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表すが、その好適な例としてはH、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基などである。中でも好ましいのはH、メチル基、エチル基、フェニル基であり、最も好ましいのはメチル基である。

【0037】Xは重合可能な炭素炭素不飽和結合を有する基を表すが、その好適な具体例を例示すれば、下記式(x1)～(x6)で表される置換基である。

【0038】

【化11】



【0039】[式(x1)～(x6)中、R¹は水素原子またはメチル基を表す。]

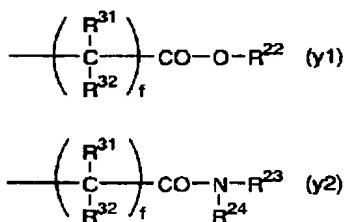
Yは水素原子、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。

【0040】以下にYとして好適な置換基の例を挙げる。

【0041】置換されていてもよいアルキル基としては直鎖状であっても分枝状であっても特に限定されるものではないが、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシペンチル基、5-ヒドロキシペンチル基、2-ヒドロキシヘキシル基、6-ヒドロキシヘキシル基、3-メトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-エトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-[トリス(トリメチルシリコキシ)シリル]プロピル基、3-[ビス(トリメチルシリコキシ)メチルシリル]プロピル基、3-[トリメチルシリコキシジメチルシリル]プロピル基、シアノエチル基および下記式(y1)および(y2)で表される置換基を挙げることができる。

【0042】

【化12】



【0043】[式(y1)および(y2)中、R²²～R²⁴はそれぞれ独立に、H、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。またR²³とR²⁴は互いに結合してN原子を含む環を形成してもよい。]

【0044】fは1～10の整数を表す。

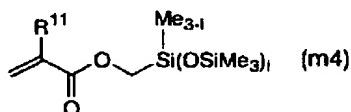
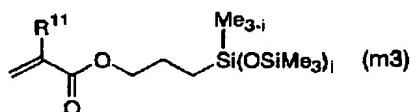
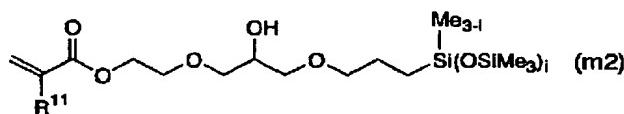
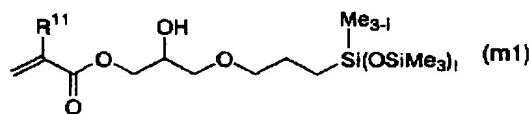
【0045】R³¹およびR³²はそれぞれ独立に、H、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。fが2以上の場合、f個のR³¹はそれぞれ独立の置換基を表してもよく、f個のR³²はそれぞれ独立の置換基を表してもよい。]

置換されていてもよいアリール基としては特に限定されるものではないが、炭素数6～20のものが好ましく、具体的にはフェニル基、ナフチル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基などが挙げられる。

【0046】一般式(a)～(c)で表されるモノマーの中でも、酸素透過性、含水率および弾性率のバランスの点で好適なものを例示すると、下記式(m1)～(m22)で表されるモノマーである。これらのなかでもより好適なものは式(m1)および(m3)で表されるモノマーである。

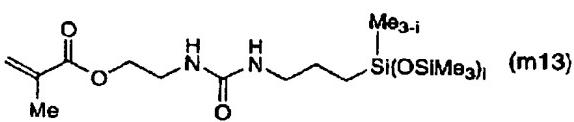
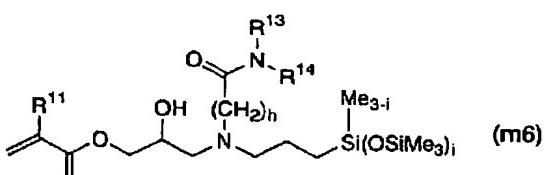
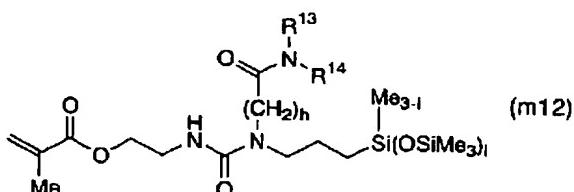
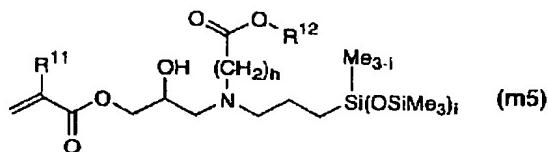
【0047】

【化13】

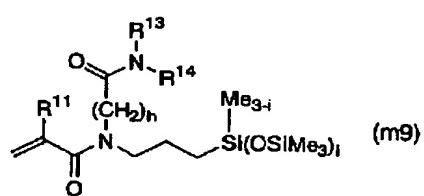
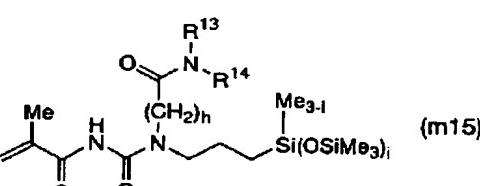
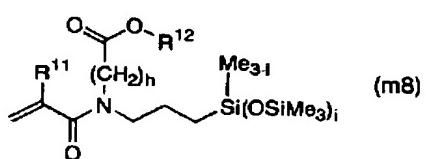
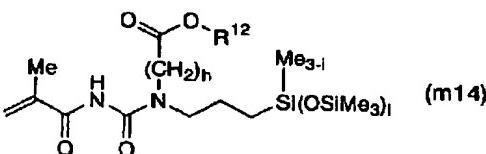
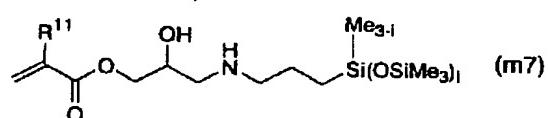


【0048】

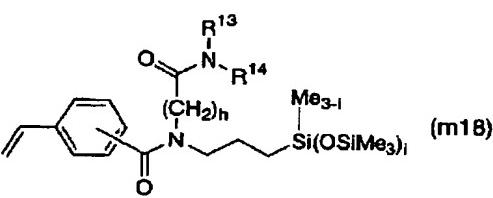
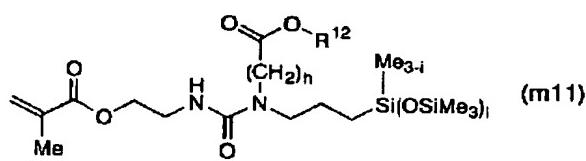
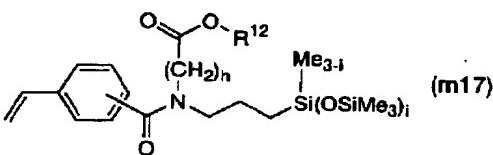
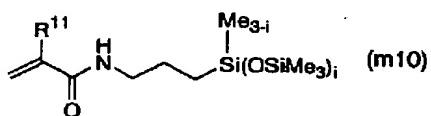
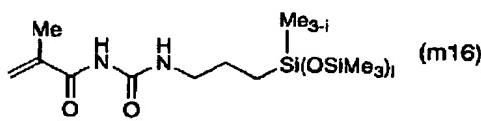
【化14】



【0049】
【化15】

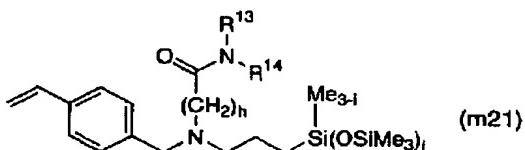
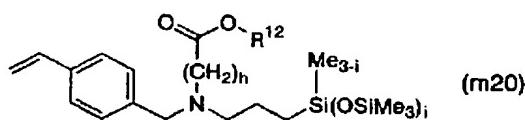
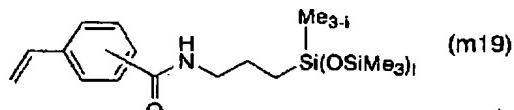


【0051】
【化17】



【0050】
【化16】

【0052】
【化18】



【0053】[式(m1)～(m22)中、R¹¹はHまたはメチル基を表す。]

【0054】R¹²はH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表す。

【0055】R¹³およびR¹⁴はそれぞれ独立にH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表し、R¹³とR¹⁴が互いに結合してNを含む環を形成してもよい。

【0056】iは0～3の整数を表す。

【0057】hは1～10の整数を表す。]

以下に式(m1)～(m22)中における、各置換基の具体例を述べる。

【0058】R¹¹はHまたはメチル基を表す。

【0059】R¹²はH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表すが、好適な具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシペ

ンチル基、5-ヒドロキシペンチル基、2-ヒドロキシヘキシル基、6-ヒドロキシヘキシル基、3-メトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-エトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、フェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基および下記式(d1)～(d10)で表される置換基が挙げられる。

【0060】

【化19】

—(CH₂CH₂O)_mH (d1)

—(CH₂CH₂O)_mCH₃ (d2)

—(CH₂CH₂O)_mCH₂CH₃ (d3)

—(CH₂CH₂O)_mCH₂CH₂CH₂CH₃ (d4)

—(CH₂CH₂O)_mPh (d5)

—[CH₂CH₂(CH₃)O]_mH (d6)

—[CH₂CH₂(CH₃)O]_mCH₃ (d7)

—[CH₂CH₂(CH₃)O]_mCH₂CH₃ (d8)

—[CH₂CH₂(CH₃)O]_mCH₂CH₂CH₂CH₃ (d9)

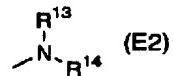
—[CH₂CH₂(CH₃)O]_mPh (d10)

【0061】[式(d1)～(d10)中、mは2～20の整数を表す。]

R¹³およびR¹⁴はそれぞれ独立にH、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表し、R¹³とR¹⁴が互いに結合してNを含む環を形成してもよいが、好適な具体例としては、前述のR¹²の好適な具体例と同様の置換基を挙げができる。また、R¹³とR¹⁴が互いに結合してNを含む環を形成している場合、下記構造(E2)で示される部分の具体例としては、

【0062】

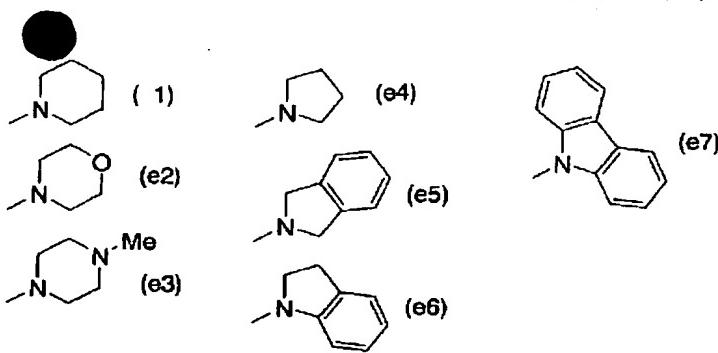
【化20】



【0063】下記式(e1)～(e7)を挙げることができる。

【0064】

【化21】



【0065】次に、(イ) N-ビニルカルボン酸アミドについて以下に説明を加える。

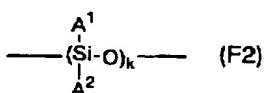
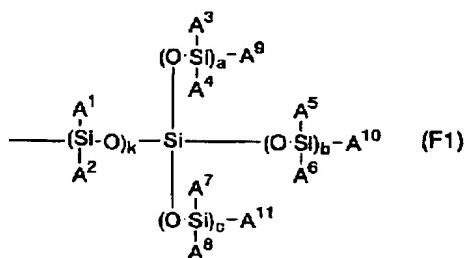
【0066】N-ビニルカルボン酸アミドとして、合成の容易さ、もしくは工業的な意味での入手の容易さから好適なものは、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-エチル-N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-エチル-N-ビニルホルムアミドである。これらの中で、ポリマーへの親水性付与、低弾性率化の点で優れているものは、N-ビニルホルムアミドおよびN-ビニルアセトアミドであり、最も好ましいものはN-ビニルホルムアミドである。

【0067】本発明のポリマーは、前記(ア)および(イ)を必須の構成成分として含み、かつシロキサンマクロモノマーを構成成分として実質的に含まないことを特徴とする。シロキサンマクロモノマーについて以下に説明を加える。

【0068】本発明においてシロキサンマクロモノマーとは、重合可能な炭素炭素不飽和結合およびシロキサン部分を含有し、シロキサン部分の割合が分子量の3%以上を占め、分子量が1500以上のものを示す。また、「実質的に含まない」とは、全ポリマー重量中、3重量%以下であることを意味する。なお、シロキサン部分とは、例えば下記式(F1)や(F2)で示される部分である。

【0069】

【化22】



【0070】[式(F1)および(F2)中、A¹～A¹¹はそれぞれが互いに独立にH、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基を表す。]

【0071】k、a、b、cはそれぞれが互いに独立に0以上の整数を表す。】

本発明のポリマーは、(ア)ケイ素基含有モノマーであつて分子量が1000未満のものおよび(イ)N-ビニルカルボン酸アミド以外のモノマーを構成成分として含んでもよい。その場合のモノマーとしては、共重合さえ可能であれば何ら制限はなく、(メタ)アクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニル基およびその他の重合可能な炭素炭素不飽和結合を有するモノマーを使用することができる。以下、その例をいくつか挙げるがこれらに限定されるものではない。(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、ビニル安息香酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールビス(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリス(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラキス(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレート類、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレートなどのハロゲン化アルキル(メタ)アクリレート類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジ-n-ブロピルアクリルアミド、N,N-ジイソブロピルアクリルアミド、N,N-ジ-n-ブチルアクリルアミド、N-アクリロイルモルホリン、N-アクリロイルビペリジン、N-アクリロイルビロリジン、N-メチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルピリジンなどの芳香族ビニルモノマー、マレイミド類、N-ビニルピロリドンなどのヘテロ環ビニルモノマーなどである。これらは複数種類を同時に使用してもよい。

【0072】本発明のポリマーにおいては、良好な機械物性が得られ、消毒液や洗浄液に対する良好な耐性が得られるという意味で、1分子中に2個以上の重合可能な炭素炭素不飽和結合を有するモノマーを構成成分として含むことが好ましい。1分子中に2個以上の重合可能な

炭素炭素不飽和結合を有するモノマーの共重合比率は0.01重量%～10重量%が好ましい。

【0073】本発明のポリマーにおける(ア)のケイ素基含有モノマーの共重合比率は、高酸素透過性と高親水性を両立させるという点から、好ましくは30重量%～99重量%、より好ましくは50重量%～98重量%、最も好ましくは60重量%～95重量%である。(ア)のケイ素基含有モノマーは複数種類を同時に使用してもよい。

【0074】本発明のポリマーにおける(イ)のN-ビニカルボン酸アミドの共重合比率は、高酸素透過性と高親水性を両立させるという点から、好ましくは1重量%～70重量%、より好ましくは2重量%～50重量%、最も好ましくは5重量%～40重量%である。

(イ)のN-ビニカルボン酸アミドは、複数種類を同時に使用してもよい。

【0075】本発明のポリマーは、紫外線吸収剤や色素、着色剤などを含むものでもよい。また重合性基を有する紫外線吸収剤や色素、着色剤を、共重合した形で含有してもよい。

【0076】本発明のポリマーを共重合により得る際は、重合をしやすくするために過酸化物やアゾ化合物に代表される熱重合開始剤や、光重合開始剤を添加することが好ましい。熱重合を行う場合は、所望の反応温度に對して最適な分解特性を有するものを選択して使用する。一般的には10時間半減期温度が40～120℃のアゾ系開始剤および過酸化物系開始剤が好適である。光重合開始剤としてはカルボニル化合物、過酸化物、アゾ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化合物、および金属塩などを挙げることができる。これらの重合開始剤は単独または混合して用いられ、およそ1重量%くらいまでの量で使用される。

【0077】本発明のポリマーを共重合により得る際は、重合溶媒を使用することができる。溶媒としては有機系、無機系の各種溶媒が適用可能であり特に制限は無い。例を挙げれば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*er*t*-ブチルアルコール等のアルコール系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、安息香酸メチル等のエステル系溶剤、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケト

ン系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、石油系溶剤等各種のものであり、これらは単独あるいは混合して使用することができる。

【0078】本発明のポリマーの重合方法、成形方法としては、公知の方法を使用することができる。例えば、一旦、丸棒や板状等に重合、成形しこれを切削加工等によって所望の形状に加工する方法、モールド重合法、およびスピニキャスト重合法などである。

【0079】一例として本発明の眼用レンズ用モノマーを含むモノマー組成物をモールド重合法により重合して眼用レンズを得る場合について、次に説明する。

【0080】モノマー組成物を一定の形状を有する2枚のモールドの空隙に充填する。そして光重合あるいは熱重合を行ってモールドの形状に賦型する。モールドは、樹脂、ガラス、セラミックス、金属等で製作されているが、光重合の場合は光学的に透明な素材が用いられ、通常は樹脂またはガラスが使用される。ポリマーを製造する場合には、多くの場合、2枚の対向するモールドにより空隙が形成されており、その空隙にモノマー組成物が充填されるが、モールドの形状やモノマーの性状によつては眼用レンズに一定の厚みを与えかつ充填したモノマー組成物の液漏れを防止する目的を有するガスケットを併用してもよい。空隙にモノマー組成物を充填したモールドは、続いて紫外線のような活性光線を照射されるか、オープンや液槽に入れて加熱されて重合される。光重合の後に加熱重合したり、逆に加熱重合後に光重合する両者を併用する方法もありうる。光重合の場合は、例えば水銀ランプや捕虫灯を光源とする紫外線を多く含む光を短時間（通常は1時間以下）照射するのが一般的である。熱重合を行う場合には、室温付近から徐々に昇温し、数時間ないし数十時間かけて60℃～200℃の温度まで高めて行く条件が、眼用レンズの光学的な均一性、品位を保持し、かつ再現性を高めるために好まれる。

【0081】本発明のポリマーは、含水率向上、表面の水濡れ性向上、弾性率低下などの目的で、種々の方法で改質処理を行うことができる。

【0082】ポリマーの具体的な改質方法としては、電磁波（光を含む）照射、プラズマ照射、蒸着およびスペッタリングなどケミカルベーパーデポジション処理、加熱、煮沸処理、塩基処理、酸処理、その他適當な表面処理剤の使用、およびこれらの組み合わせを挙げることができる。これらの改質手段の中で、簡便であり好ましいのは塩基処理と煮沸処理である。

【0083】以下、塩基処理について説明する。

【0084】塩基処理の一例としては、ポリマーを塩基性溶液に接触させる方法、ポリマーを塩基性ガスに接触させる方法等が挙げられる。そのより具体的な方法としては、例えば塩基性溶液にポリマーを浸漬する方法、ポリマーに塩基性溶液または塩基性ガスを噴霧する方法、

ポリマーに塩基性溶液をヘラ、刷毛等で塗布する方法、ポリマーに塩基性溶液をスピニコート法やディップコート法で塗布する方法などを挙げることができる。最も簡便に大きな改質効果が得られる方法は、ポリマーを塩基性溶液に浸漬する方法である。

【0085】ポリマーを塩基性溶液に浸漬する際の温度は特に限定されないが、通常-5°C~300°C程度の温度範囲内で行われる。作業性を考えれば-10°C~150°Cの温度範囲がより好ましく、-5°C~60°Cが最も好ましい。

【0086】ポリマーを塩基性溶液に浸漬する時間については、温度によっても最適時間は変化するが、一般には100時間以内が好ましく、24時間以内がより好ましく、12時間以内が最も好ましい。接触時間が長すぎると、作業性および生産性が悪くなるばかりでなく、酸素透過性の低下や機械物性の低下などの悪影響が出る場合がある。

【0087】塩基としてはアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、各種炭酸塩、各種ホウ酸塩、各種リン酸塩、アンモニア、各種アンモニウム塩、各種アミン類などが使用可能である。

【0088】塩基性溶液の溶媒としては、無機、有機の各種溶媒が使用できる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの各種芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、ケロシン、リグロイン、パラフィンなどの各種脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの各種ケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジオクチルなどの各種エステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの各種エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ジメチルスルホキシドなどの各種非プロトン性極性溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタントリクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒、およびフロン系溶媒などである。中でも経済性、取り扱いの簡便さ、および化学的安定性などの点で水が最も好ましい。溶媒としては、2種類以上の物質の混合物も使用可能である。

【0089】塩基処理において使用される塩基性溶液は、塩基性物質および溶媒以外の成分を含んでいてもよ

い。

【0090】ポリマーは、塩基処理の後、洗浄により塩基性物質を除くことができる。洗浄溶媒としては、無機、有機の各種溶媒が使用できる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの各種芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、ケロシン、リグロイン、パラフィンなどの各種脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの各種ケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジオクチルなどの各種エステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの各種エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ジメチルスルホキシドなどの各種非プロトン性極性溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタントリクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒、およびフロン系溶媒などである。洗浄溶媒としては、2種類以上の溶媒の混合物を使用することもできる。洗浄溶媒は、溶媒以外の成分、例えば無機塩類、界面活性剤、および洗浄剤を含有してもよい。

【0091】以下、煮沸処理について説明する。

【0092】煮沸処理は、ポリマーを水、または各種水溶液に浸漬し、80°C~200°C程度の温度に加熱する方法である。100°C以上の温度での加熱はオートクレーブ等を使用することにより可能である。ポリマーを煮沸処理する時間については、温度によっても最適時間は変化するが、一般には100時間以内が好ましく、24時間以内がより好ましく、12時間以内が最も好ましい。煮沸処理時間が長すぎると、作業性および生産性が悪くなるばかりでなく、機械物性の低下などの悪影響が出る場合がある。

【0093】煮沸処理に用いられる水溶液としては、pH緩衝液やタンパク質水溶液などを挙げることができる。pH緩衝液としては弱アルカリ性のものが好ましい。

【0094】本発明のポリマーを眼用レンズとして使用する場合は、水漏れ性は純水に対する動的接触角（前進時、浸漬速度0.1mm/sec）が110°以下が好ましく、90°以下がより好ましく、70°以下が最も好ましい。含水率は5%~70%が好ましく、10%~

6.5%がより好ましく、20%~60%が最も好ましい。酸素透過性は、酸素透過係数 [ml (STP) cm⁻² · sec⁻¹ · mmHg⁻¹] 60×10^{-11} 以上が好ましく、 70×10^{-11} 以上がより好ましく、 80×10^{-11} 以上が最も好ましい。引張弾性率は 0.1 ~ 2 MPa が好ましい。

【0095】本発明のポリマーは、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などの眼用レンズとして特に好適である。

【0096】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

〔測定方法〕

本実施例における各種測定は、以下に示す方法で行った。

(1) プロトン核磁気共鳴スペクトル

日本電子社製の EX 270 型を用いて測定した。溶媒にクロロホルム-d を使用した。

(2) 動的接触角

サンプルとして、コンタクトレンズ形状のものから切り出した $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ 程度のサイズのフィルム状のものを使用し、レスカ社製の WET-6000 型を用いて、純水に対する前進時の動的接触角を測定した。浸漬速度は 0.1 mm/s 、浸漬深さは 7 mm とした。

(3) 酸素透過係数

理化精機工業社製の製科研式フィルム酸素透過率系を用いて 35°C の水中でフィルム状サンプルの酸素透過係数を測定した。

(4) 弹性率(引張弾性率)

規定の打抜型を用いてコンタクトレンズ形状のものから切り出したサンプル〔幅(最小部分) 5 mm 、長さ 14 mm 、厚さ 0.2 mm 程度〕を使用し、オリエンテック社製のテンション RTM-100 型を用いて測定した。引張速度は 100 mm/min とし、つかみ間距離は 5 mm とした。

(5) 含水率

サンプルとしてコンタクトレンズ形状のものを使用した。サンプルを真空乾燥器で 40°C 、16時間乾燥し、サンプルの重量 (W_d) を測定した。その後、純水に浸漬して 40°C 恒温槽に一晩以上おいて含水させた後、表面水分をキムワイプで拭き取って重量 (W_w) を測定した。次式にて含水率を求めた。

$$[\text{0097}] \text{ 含水率 (\%)} = 100 \times (W_w - W_d) / W_w$$

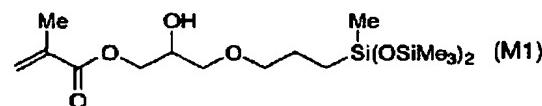
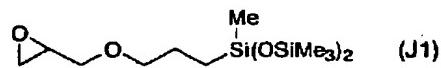
〔合成例1〕

(1) 冷却管、搅拌装置および滴下ロートを備えた 20 ml 三ツ口フラスコに、式 (J1) の化合物(信越化学工業社製、101.0 g)、ハイドロキノン (0.2

4 g) および水酸化カリウム (1.95 g)を入れ、こへ窒素雰囲気下、室温で搅拌しながらメタクリル酸 (51.7 g) を約30分間かけて滴下した。滴下終了後搅拌しながら 100°C で8時間反応を行った。一晩放置した後、ヘキサン (50 ml) を加えて室温で2時間搅拌した。不溶物をろ過で除き、ヘキサン溶液を 0.5 M 水酸化ナトリウムで数回洗浄後、さらに飽和食塩水で3回洗浄した。無水硫酸マグネシウムを加えて脱水を行った後、硫酸マグネシウムを沪過で除き、ロータリーバキュームエバボレーターによって溶媒を留去した。さらに減圧下 60°C で4時間かけて揮発成分を除去し、無色透明液体 (57.7 g) を得た。プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、 0.1 ppm 付近 (2H)、 0.4 ppm 付近 (2H)、 1.6 ppm 付近 (2H)、 1.9 ppm 付近 (3H)、 2.6 ppm 付近 (1H)、 $3.3\sim4.3\text{ ppm}$ 付近 (7H)、 5.6 ppm 付近 (1H) および 6.1 ppm 付近 (1H) にピークが検出されたことから主成分は式 (M1) で表されるケイ素基含有モノマーであることを確認した。

【0098】

【化23】

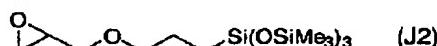


【0099】〔合成例2〕

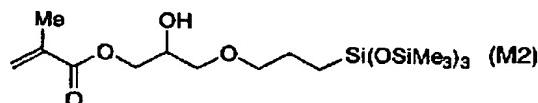
(1) 冷却管、搅拌装置および滴下ロートを備えた 50 ml 三ツ口フラスコに、トルエン (100 ml)、アリルグリシジルエーテル (120.0 g)、塩化白金酸・6水和物 (5 mg) および 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (50 mg) を入れた。こへ 70°C において搅拌しながらトリス(トリメチルシリキシ)シラン (59.34 g) を40分間かけて滴下した。滴下終了後、搅拌しながら 100°C で50時間反応を行った。反応終了後、ロータリーバキュームエバボレーターを用いて溶媒を除去した後、減圧蒸留を行ない無色透明液体 (51.6 g) を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、 0.1 ppm 付近 (27H)、 0.4 ppm 付近 (2H)、 1.6 ppm 付近 (2H)、 2.6 ppm 付近 (1H)、 2.8 ppm 付近 (1H)、 3.2 ppm 付近 (1H)、 3.4 ppm 付近 (3H) および 3.7 ppm 付近 (1H) にピークが検出されたことから式 (J2) で表される化合物であることを確認した。

【0100】

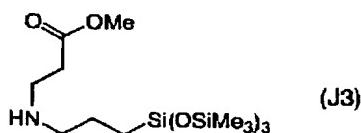
【化24】



[0101] (2) 冷却管、搅拌装置および滴下ロートを備えた200ml三ツ口フラスコに、式(J2)の化合物(15.0g)、ハイドロキノン(0.03g)および水酸化カリウム(0.24g)を入れ、ここへ窒素雰囲気下、室温で搅拌しながらメタクリル酸(6.29g)を約30分間かけて滴下した。滴下終了後搅拌しながら100°Cで8時間反応を行った。一晩放置した後、ヘキサン(50ml)を加えて室温で2時間搅拌した。析出物をろ過で除き、ヘキサン溶液を0.5M水酸化ナトリウムで数回洗浄後、さらに飽和食塩水で3回洗浄した。無水硫酸マグネシウムを加えて脱水を行った後、硫酸マグネシウムを沪過で除き、ロータリーバキュームエバポレーターによって溶媒を留去した。さらに減圧下60°Cで4時間かけて揮発成分を除去し、無色透明液体(15.0g)を得た。プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.4ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、1.9ppm付近(3H)、2.6ppm付近(1H)、3.3~4.3ppm付近(7H)、5.6ppm付近(1H)および6.1ppm付近(1H)にピークが検出されたことから主成分は式(M2)で表されるケイ素基含有モノマーであることを確認した。

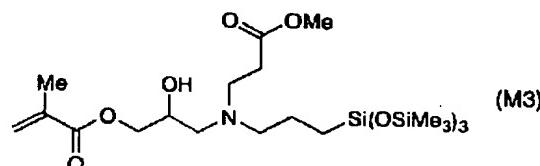
[0102]**[化25]****[0103] [合成例3]**

(1) 1Lのナス型フラスコにメチルアクリレート(48.0g)、3-アミノプロピルトリス(トリメチルシリキシ)シラン(200.0g)、酢酸エチル(250ml)を加えて室温で7日間搅拌した。反応終了後、ロータリーバキュームエバポレーターを用いて溶媒を除去した後、減圧蒸留を行ない透明な液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.4ppm付近(2H)、1.5ppm付近(3H)、2.6ppm付近(4H)、2.9ppm付近(2H)および3.7ppm付近(3H)にピークが検出されたことから式(J3)で表される化合物であることを確認した。

[0104]**[化26]**

[0105] (2) 200mlのナス型フラスコに、式(J3)の化合物(88.0g)およびグリシルメタ

クリレート(29.9g)を加えて60°Cで18時間搅拌した。反応終了後、減圧下、60°Cで5時間かけて揮発成分を除去した。得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.4ppm付近(2H)、1.5ppm付近(2H)、1.9ppm付近(3H)、2.3~4.3ppm付近(15H)、5.6ppm付近(1H)および6.1ppm付近(1H)にピークが検出されたことから主成分は式(M3)で表されるケイ素基含有モノマーであることを確認した。

[0106]**[化27]**

[0107] [実施例1] 合成例1で得たケイ素基含有モノマー(60重量部)、アクリロキシプロピルトリス(トリメチルシリキシ)シラン(信越化学工業社製、20重量部)、N-ビニルホルムアミド(20重量部)、アクリル酸(1重量部)、ポリエチレンジコールジメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーPDE600、1重量部)およびジエチレンジコールジメチルエーテル(20重量部)を均一に混合し、重合開始剤としてダロキシア1173(CIBA社製、0.5重量部)を添加した後、このモノマー混合物をアルゴン雰囲気下で脱気した。窒素雰囲気のグローブボックス中で透明樹脂(ポリ4-メチルベンテン-1)製のコンタクトレンズ用モールドに注入し、捕虫灯を用いて光照射(1mW/cm²、10分間)して重合し、レンズ状サンプルを得た。

[0108] 得られたレンズ状サンプルを純水中に室温で24時間浸漬した後、0.25M水酸化ナトリウム水溶液に室温で24時間浸漬した。該レンズ状サンプルを純水で洗浄した後、バイアル瓶中のホウ酸緩衝液(pH 7.1~7.3)に浸漬し、バイアル瓶を密封した。該バイアル瓶をオートクレーブに入れ、120°Cで30分間煮沸処理した。放冷後、レンズ状サンプルをバイアル瓶から取り出し、純水に浸漬した。得られたサンプルの各種物性値を表1に示した。該サンプルは高酸素透過性、高含水率、および低弾性率を有していた。

[0109]**[表1]**

表1 実施例1～4および比較例1、2

	実施例1 合成例1/80部 TRISA/20部	実施例2 合成例1/85部 TRISA/56, 25部	実施例3 合成例2/18, 75部 TRISA/56, 25部	実施例4 合成例3/90部 PDE600/1部	実施例1 合成例1/85部 NVF/25部	実施例3 合成例2/18, 75部 NVF/25部	実施例4 合成例3/90部 NVF/10部	比較例1 合成例3/95部 DMAA/15部	比較例2 合成例3/90部 DMAA/10部
構成成分(ア)									
構成成分(イ)	NVF/20部	NVF/15部	NVF/25部	NVF/10部					
その他の構成成分	アクリル酸/1部 PDE600/0.65部	アクリル酸/0.5部 PDE600/1部	アクリル酸/0.5部 PDE600/1部	アクリル酸/1部 PDE600/0.65部	アクリル酸/0.5部 PDE600/1部	アクリル酸/0.5部 PDE600/1部	アクリル酸/0.5部 PDE600/1部	アクリル酸/1部 PDE600/0.65部	アクリル酸/1部 PDE600/1部
酸素透過係数 [ml(STPcm ⁻² .sec ⁻¹ .mmHg ⁻¹)]	95	93	110	100	100	100	100	110	110
含水率 (%)	32	25	30	30	30	30	30	30	30
弾性率 (MPa)	1.1	1.3	1.5	0.3	0.3	0.3	0.3	7.9	6.4
動的接触角 (°)	65	62	46	67	67	73	73	67	67

【0110】表中の略号

合成例1 : 合成例1で得たケイ素基含有モノマー

合成例2 : 合成例2で得たケイ素基含有モノマー

合成例3 : 合成例3で得たケイ素基含有モノマー

TRISA : アクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン(信越化学工業社製)

NVF : N-ビニルホルムアミド

PDE600 : ポリエチレングリコールジメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーPDE600)

DMAA : N,N-ジメチルアクリルアミド

〔実施例2～4〕それぞれ表1中に示した組成でモノマーを混合し、実施例1と同様に重合および後処理を行ってレンズ状サンプルを得た。得られた各サンプルの各種物性値を表1に示した。各サンプルは高酸素透過性、高含水率、および低弾性率を有しており、眼用レンズ、特にソフトコンタクトレンズとして好適であった。

〔比較例1〕N-ビニルホルムアミドのかわりにN,N-ジメチルアクリルアミドを使用する以外は実施例2と同様に行った。得られたサンプルの各種物性値を表1に示した。該サンプルは弾性率が高く含水率も低いため眼用レンズ、特にソフトコンタクトレンズとして好ましくなかった。

〔比較例2〕N-ビニルホルムアミドのかわりにN,N-ジメチルアクリルアミドを使用する以外は実施例4と同様に行った。得られたサンプルの各種物性値を表1に示した。該サンプルは弾性率が高く含水率も低いため眼用レンズ、特にソフトコンタクトレンズとして好ましくなかった。

〔実施例5〕合成例1の操作を3回行いケイ素基含有モノマーを得た。また3種類の製造ロットのアクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランを用意した。これらのケイ素基含有モノマーを用いて実施例3の操作を3ロット行った。各ロットでは、合成例1のケイ素基含有モノマーおよびアクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランは、すべて異なるロットのものを使用した。得られたサンプルの弾性率を表2に示した。ロットによる弾性率のバラつきはほとんど見られなかった。

【0111】

【表2】

表2 実施例5および比較例3

	実施例5	比較例3				
構成成分(ア)	合成例2/18.75部 TRISA/56.25部	合成例2/18.75部				
構成成分(イ)	NVF/25部	NVF/25部				
シロキサンマクロモノマー		比較合成例1/56.25部				
その他の構成成分	アクリル酸/0.5部 PDE600/1部	アクリル酸/0.5部 PDE600/1部				
各ロットの弾性率 (MPa)	合成例2のロット	TRISAのロット	弾性率(MPa)	合成例2のロット	比較合成例1のロット	弾性率(MPa)
	ロット1	ロット1	1.5	ロット1	ロット1	3.0
	ロット2	ロット2	1.5	ロット1	ロット2	2.4
	ロット3	ロット3	1.5	ロット1	ロット3	3.3

【0112】表中の略号

合成例2：合成例2で得たケイ素基含有モノマー

比較合成例1：比較合成例1で得たシロキサンマクロモノマー

TRISA：アクリロキシプロピルトリス(トリメチルシリキシ)シラン(信越化学工業社製)

NVF：N-ビニルホルムアミド

PDE600：ポリエチレングリコールジメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーPDE600)

〔比較合成例1〕メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシリキシ)シラン(信越化学工業社製、100g)、チオグリコール酸(6.64g)およびアゾビスイソブチロニトリル(0.40g)を250mL丸底フラスコに入れた。この混合物を約10分間の窒素バーリングにより脱酸素した。次いで混合物を窒素気流下にて16時間で60°Cまで加熱した。次いでポリマーをジエチルエーテルに溶解し、そして脱イオン水で3回洗浄した。次いで、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを沪過により除去し、ロータリーバキュームエバポレーターで溶媒を留去して中間体ポリマーを得た。

【0113】得られた中間体ポリマー(47.2g)、

グリシジルメタクリレート(5.82g)、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール(5mg)およびN,N-ジメチルドデシルアミン(1滴)をトルエン(200mL)に溶解した。この溶液を窒素気流下で5時間還流した。次いで、トルエンをロータリーバキュームエバポレーターで留去した。次いで試料を真空(0.25mmHg)下で24時間置き、目的のシロキサンマクロモノマーを得た。〔比較例3〕 比較合成例1の操作を3回行いシロキサンマクロモノマーを得た。アクリロキシプロピルトリス(トリメチルシリキシ)シランのかわりに比較合成例1のシロキサンマクロモノマーを使用する以外は実施例3と同様の操作を3ロット行った。各ロットでは、合成例1のケイ素基含有モノマーはすべて同一のロットのものを、比較合成例1のシロキサンマクロモノマーはすべて異なるロットのものを使用した。得られたサンプルの弾性率を表2に示した。ロットによる弾性率のバラつきが大きく、好ましくなかった。

【0114】

【発明の効果】本発明によれば、高酸素透過性、高含水率かつ低弾性率を有し、しかも物性のロット変動の小さいポリマーおよびそれを用いた眼用レンズを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 植村 忠廣

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

F ターム(参考) 4C097 AA25 DD01 EE13 SA10

4J100 AB07P AL08P AM21P AN04Q

BA02P BA03P BA12Q BA20P

BA27P BA28P BA34P BA35P

BA38P BA72P BA75P CA04

DA36 DA37 DA49 JA34